

YÜZEY AKTİF MADDE TAYİNİ

1. GENEL BİLGİLER

Deterjan terimi, çeşitli malzemelerin temizlenmesinde kullanılan kimyasal maddelerin genel adıdır. Deterjanlar *yüzey aktif* özelliklere sahip organik maddeler ile temizlik işlerinde yardımcı olan diğer maddelerden oluşur. Tüm *yüzey aktif* veya diğer bir ifadeyle *yüzey gerilimli* moleküller, yüksek molekül ağırlığında polar moleküllerdir. Bu moleküllerin bir ucunun sudaki çözünürlüğü, diğer ucunun yağdaki çözünürlüğü fazladır. Sudaki çözünürlük molekülün bir ucundaki karboksil sülfat, sülfonat veya hidroksil gruplarının hidrolizinden kaynaklanır. Yağdaki çözünürlük ise organik gruplara bağlı bulunmaktadır.

<i>Yağda çözünen kısım</i>	<i>Suda çözünen kısım</i>
Organik grup	-COO ⁻ Na ⁺ -SO ₄ ⁻ Na ⁺ -SO ₃ ⁻ Na ⁺ -OH

1.1 SENTETİK DETERJANLAR

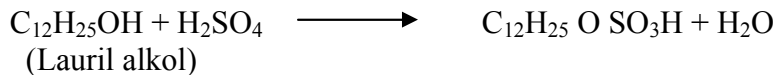
1945 yılından beri sentetik deterjanlar, sabunun yerine temizlik amaçları ile kullanılmaktadırlar. En büyük avantajları, sert sular da bile fazla harcanmadan sonuç vermeleridir. Piyasada satılan deterjanların sadece %20-30'luk kısmı aktif madde ve %70-80'lik kısmı ise çeşitli katkı maddelerinden oluşmaktadır. Katkı maddeleri arasında; sodyum sülfat, sodyum tripolifosfat, sodyum pirofosfat, sodyum silikat v.b. gibi maddeler sayılabilir. Sentetik yüzey gerilimli maddeler üç ana gruba ayrılırlar: Anyonik, iyonik olmayan ve katyonik deterjanlar.

Genel olarak yüzey aktif maddelerin çoğunluğu anyonik yüzey aktif madde tipinde olduğu için yönetmelik değerlerinde kısıtlanan parametre olarak anyonik yüzey aktif maddeler belirtilir. Bu yüzden atıksularda genel olarak anyonik yüzey aktif maddelerin tayini yapılır. Katyonik yüzey aktif maddeler ile iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin analiz metodları 3. ve 4. bölümde buna ek olarak amfoterik yüzey aktif maddelerin analiz metodu 5. bölümde kısaca anlatılmıştır.

1.1.1 Anyonik Deterjanlar

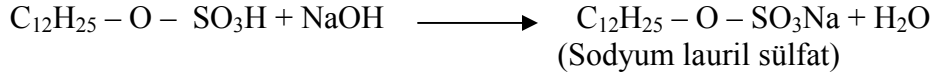
Anyonik deterjanların tümü, sodyum tuzları olup iyonize olduklarında Na⁺ ile (-) değerlikli, yüzey gerilimli bir iyona ayrışırlar. En çok bilinen anyon tipleri, sülfatlar ve sülfonatlardır.

Sülfatlar: Uzun zincirli alkoller, sülfirik asitle işlem gördüklerinde, yüzey aktif özelliklere sahip sülfatları meydana getirirler. En çok kullanılan alkoller, dodecil veya lauril alkol'dür.

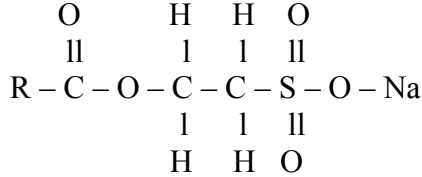


YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

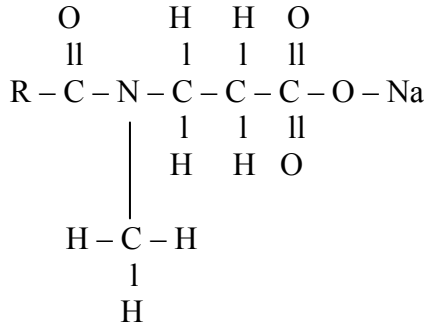
Sülfatlanmış alkol, sodyum hidroksit ile nötralize edilerek yüzey gerilimli madde elde edilir.



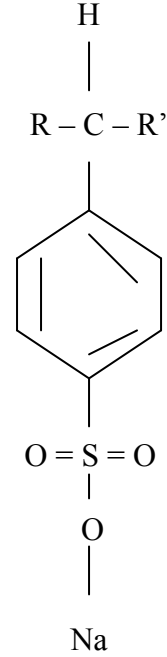
Sülfonatlar: Önemli sülfonatlar, amidler ve alkil benzenlerden türetilmişlerdir.



Ester



Amid



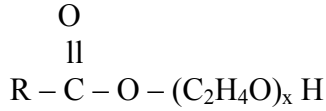
Sülfonlanmış ikincil
alkil benzen

Bu organik asit, ester ve amid formüllerindeki R'ler, 16 veya 18 karbon atomlu olabilir. Geçmişte alkil benzen sülfonatlar (ABS), propilenin polimerlerinden türetilir ve ortalama 12 karbonlu alkil kökleri bulunurdu. Bugün ise bunlar düz zincirli, normal parafinlerden yapılmaktadır. Böylece alkan zinciri dallanmamakta ve benzen halkası ikincil karbon atomlarına bağlanmaktadır. Bu maddeler LAS (lineer alkil sülfonat) olarak isimlendirilmiştir.

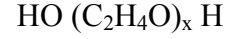
1.1.2 İyonik Olmayan Deterjanlar

İyonik olmayan deterjanlar iyonize olmazlar ve bu nedenle sudaki çözünürlükleri, taşıdıkları fonksiyonel gruplar dolayısı iledir. Bu amaçla en çok etilen oksit polimerleri kullanılmaktadır. İyonik olmayan deterjanların üretimi anyonik tiptekilerden çok daha pahalıdır.

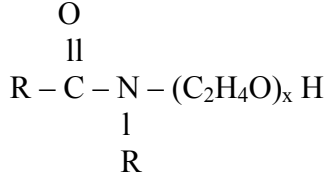
YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI



Ester tipi



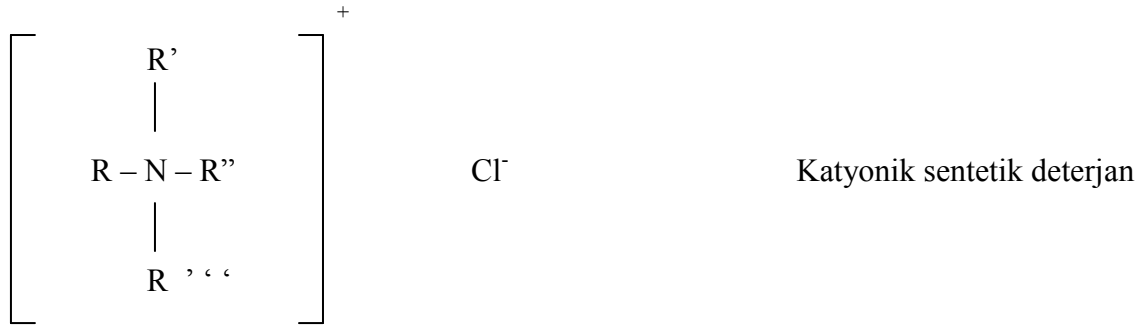
Etilen oksit
polimer tipi



Amid tipi

1.1.3 Katyonik Deterjanlar

Katyonik deterjanlar *kuaterner* amonyum hidroksit tuzlarıdır. NH_4OH molekülündeki tüm hidrojen iyonları yerine alkil grupları geçmiştir. Yüzey aktif özellikler katyonda mevcuttur. Katyonik deterjanlar dezenfektan özellikleri nedeniyle sıhhi amaçlar için kullanılırlar.



1.2 DETERJANLARIN BİYOLOJİK AYRIŞMALARI

Kimyasal yapılarına bağlı olarak deterjanların biyokimyasal davranışları çok farklı olabilmektedir. Bilinen sabunlar ve sülfonlanmış alkoller bakteriyel gıda olduğundan kolayca ayrıştırılabilirler. Ester veya amid bağları olan sentetik deterjanlar kolaylıkla hidrolize olurlar. Oluşan yağ asitleri bakteriler için besin teşkil eder. Etilen oksidin polimerlerinden hazırlanan sentetik deterjanlar da biyolojik parçalanmaya yatkındırlar. Bunlara karşılık propilenden türetilen alkil benzen sülfonatlar, alkil gruplarının dallanmış zincir yapısı nedeni ile biyolojik ayrışmaya karşı oldukça dayanıklıdırlar. Bu özellikleri nedeni ile biyolojik arıtma işlemlerinden sonra da çıkış sularında kalarak hem yüzeysel suların ve hem de yeraltı sularının kirlenmesine neden olurlar. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler, ABS üretimini durdurmuş onun yerine LAS üretimine başlamışlardır. LAS aerobik koşullarda biyolojik olarak kolayca ayrışabilmekte ve yüzeysel sularda deterjanların kalıcı kirlenme problemini ortadan kaldırabilmektedir.

2. MBAS OLARAK ANYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TAYİNİ

Metilen mavisi aktif maddesi (MBAS), katyonik bir boya olan metilen mavisi ile birleşir. Bu olay MBAS anyonuyla metilen mavisi katyonunun iyon çifti oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu birleşme sonrası ortaya çıkan mavi rengin tonu MBAS'ın miktarını gösterir. Anyonik yüzey aktif maddeler MBAS aktivitesi gösteren en önemli maddelerden olmakla beraber, MBAS aktivitesi gösteren tek anyon değildir.

Sabunlar MBAS metoduna karşılık vermezler. Sabun olmayan anyonik yüzey aktif maddeler MBAS metoduna karşılık verirler. Sabun olmayan anyonik yüzey aktif maddeler sülfonat tipli $[\text{RSO}_3]^- \text{Na}^+$, sülfat ester tipli $[\text{ROSO}_3]^- \text{Na}^+$ ve sülfatlanmış iyonik olmayan tipli $[\text{RE}_n\text{OSO}_3]^- \text{Na}^+$ yüzey aktif maddeleri ihtiva ederler ve kloroform ekstraksiyonuyla neredeyse tamamen tespit edilebilirler.

Lineer alkilbenzen sülfonat (LAS) en yaygın anyonik yüzey aktif maddedir ve MBAS metodunu standardize etmede kullanılır. LAS 10 -14 karbon içeren lineer ikincil bir alkil grubu (R) olan $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^- \text{Na}^+$ yapılı 26 izomer ve homologların tamamını yada bir kısmını içeren kompleks bir bileşiktir.

2.1 GİRİŞİMLER

Tüm diğer MBAS türleri yüzey aktif madde tayininde pozitif hataya neden olur. Sülfonatlar, sülfatlar ve fenoller gibi organiklerle tiyosiyanat, siyanat ve nitratlar gibi inorganikler kloroform fazına daha fazla metilen mavisi transferine neden olurlar.

Negatif girişimler ise katyonik yüzey aktif maddelerin ya da diğer katyonik maddelerden ileri gelir. Aynı şekilde partiküllerde analizde negatif girişim meydana getirebilir.

Yüzey aktif madde olmayan maddelerden kaynaklanan girişimler **sublation** yapılarak minimize edilir. Katyonik yüzey aktif maddelerden ve diğer katyonik maddelerden ileri gelen girişim bir katyon iyon değiştirici kullanarak giderilebilir.

2.2 APARATLAR

1. Spektrofotometre, 1 cm veya daha uzun ışık yoluna sahip ve 652 nm'de kullanılan,
2. Ayırma hunisi, 500 ml

2.3 REAKTİFLER

1. Stok LAS çözeltisi : 1000 mg/lit konsantrasyonda haftalık olarak hazırlanır, biyolojik ayrışmayı minimize etmek için buzdolabında saklanır.
2. Standart LAS çözeltisi : 1 lit distile suda 10 µg/lit olacak şekilde günlük olarak hazırlanır.
3. Fenol ftalein indikatör çözeltisi
4. Sodyum hidroksit, NaOH, 1N
5. Sülfürik asit, H₂SO₄, 1N ve 6N
6. Kloroform, CHCl₃

YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

7. Metilen mavisi çözeltisi: 100 ml suda 100 ml metilen mavisi çözülür. 1000 ml'lik şişeye 30 ml transfer edilir. Şişeye 500 ml distile su, 41 ml 6N H₂SO₄, ve 50 g sodyum fosfat mono basic mono hidrat (NaH₂PO₄.H₂O) ilave edilir. Çözünmesi için iyice karıştırılır ve distile suyla 1 lt'e tamamlanır.
8. Yıkama çözeltisi : 1000 ml'lik şişeye 500 ml distile su ve 41 ml 6 N H₂SO₄ eklenir. İçerisine 50 g NaH₂PO₄.H₂O ilave edilir ve çözünmesi için iyice karıştırılır. Çözelti distile suyla 1 lt'e tamamlanır.
9. Metanol, CH₃OH
10. Hidrojen peroksit, H₂O₂, %30
11. Cam yünü



Şekil 1 Metilen Mavisi Çözeltisi ve Yıkama Çözeltisi

2.4 PROSEDÜR

2.4.1 Kalibrasyon Eğrisinin Çıkarılması

Sırasıyla 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 ve 20 ml standart LAS çözeltisi 10 ayırma hunisine boşaltılır ve her bir ayırma hunisi distile suyla 100 ml'e tamamlanır. Aşağıda anlatılan metodlarla işlem yapılır ve her bir numunenin absorbanı okunur. Elde edilen absorbanlar ve hunilere konulan LAS miktarlarına göre bir kalibrasyon eğrisi çizilir.

2.4.2 Numune Miktarı Hesabı

Tahmin Edilen MBAS konsantrasyonuna göre ne kadar numune alınması gerektiği ile ilgili tablo Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Alınacak Numune Hacmi Hesabı

Beklenen MBAS Konsantrasyonu mg/l	Alınacak Numune Hacmi ml
0,025 – 0,080	400
0,08 – 0,40	250
0,4 – 2,0	100

Eğer numunedeki MBAS konsantrasyonu 2 mg/ lt'nin üstündeyse 100 ml suda 40 ile 200 µg MBAS içerecek şekilde seyreltme yapılır.

2.4.3 Peroksit arıtımı

Sülfürün yapacağı girişimden endişelenilirse numuneye birkaç damla %30' luk H_2O_2 ilave edilir.

2.4.4 İyon Çiftleşmesi ve Ekstraksiyon

- 100 ml numune ayırma hunisine konur. Fenol ftalein çözeltisi eklenerek 1 N NaOH ilavesiyle numune alkali yapılır ve ardından pembe renk kaybolana kadar 1N H_2SO_4 ilave edilir. (Bkz. Şekil 2)



Şekil 2 Nötralizasyon

YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

- 10 ml CHCl_3 ve 25 ml metilen mavisi reaktifi eklenir. Huni 30 sn şiddetle çalkalanır ve ardından faz ayrımı beklenir. (Bkz. Şekil 3)



Şekil 3 Kloroform ve Metilen Mavisi İlavesi

- Altta toplanan CHCl_3 kısmı ikinci bir ayırma hunisine konur. Her seferinde 10 ml CHCl_3 kullanarak üstte kalan fazda ekstraksiyon iki kez daha tekrarlanır. Eğer su fazındaki mavi renk kaybolursa daha az numune hacmiyle çalışmak gerekir. (Bkz. Şekil 4)



Şekil 4 3 Kez Tekrarlanan Ekstraksiyon İşlemi

YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

- Tüm CHCl_3 ekstraktları başka bir ayırma hunisinde birleştirilir. 50 ml yıkama çözeltisi eklenerek 30 sn çalkalanır. (Bkz. Şekil 5)



Şekil 5 Yıkama Çözeltisi İlavisiyle Çalkalama

- Altta ayrılan faz cam yünüden geçirilerek 100 ml'lik bir şişede toplanır. (Bkz.Şekil 6)



Şekil 6 Cam Yünüyle Süzme İşlemi

2.4.5 Ölçüm

Önce CHCl_3 şahit olarak alınır ve spektrofotometrede 652 nm'de okunur, ardından numune aynı işleme tabi tutulur ve absorbansı kaydedilir. (Bkz. Şekil 7)

2.4.6 Hesaplama

Kalibrasyon eğrisinde numunenin absorbansına karşılık gelen mikrogram LAS değeri bulunur ve aşağıdaki formüle göre numunenin mg MBAS/lt olarak anyonik yüzey aktif madde miktarı hesaplanır.

$$\text{mg MBAS/lt} = \frac{\mu\text{g LAS}}{\text{ml numune}}$$



Şekil 7 Spektrofotometrede Ölçüm

YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

3. DBAS OLARAK KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TAYİNİ

Katyonik yüzey aktif maddeler Alman DIN standartlarında yer alan Disülfin Mavisi Aktif Maddesi (DBAS) metoduna göre tayin edilirler. Bu metoda karşılık vermeyen katyonik yüzey aktif maddeleri de tespit etmek, ya da daha hassas ölçüm yapmak için HPLC veya GC cihazları ile de ölçüm yapılabilir.

4. CTAS OLARAK İYONİZE OLMAYAN YÜZEY AKTİF MADDE TAYİNİ

İyonize olmayan yüzey aktif maddeler Standart Metodlarda yer alan Kobalt Tiyosülfat Aktif Maddesi (CTAS) metoduna göre tayin edilirler. Bu metoda karşılık vermeyen iyonize olmayan yüzey aktif maddeleri de tespit etmek, ya da daha hassas ölçüm yapmak için HPLC veya GC cihazları ile de ölçüm yapılabilir.

5. AMFOTERİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TAYİNİ

Amfoterik yüzey aktif maddeler, eğer numunede katyonik yüzey aktif madde yoksa, Alman DIN Standartlarına göre; aksi taktirde Boiteux Standartında yer alan Orange II Metoduna göre tayin edilir. Bu metoda karşılık vermeyen amfoterik yüzey aktif maddeleri de tespit etmek, ya da daha hassas ölçüm yapmak için HPLC veya GC cihazları ile de ölçüm yapılabilir.

6. YÜZEY AKTİF MADDE YÖNETMELİK DEĞERLERİ

Tablo 6.1 Derin Deniz Deşarjına İzin Verilebilecek Atıksuların Özellikleri

Parametre	Sınır
Yüzey Aktif Maddeler (mg/lt)	10

Tablo 6.2 Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif madde (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5

Tablo 6.3. Sektör: Kimya Sanayii (Deterjan Üretimi ve Benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Yüzey Aktif Madde	(mg/L)	10	5

YTÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
ÇEVRE KİMYASI 2 LABORATUVARI

Tablo 6.4 Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

SORULAR

1. Sentetik deterjanları sınıflandırınız ve birer örnek veriniz.
2. Atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler nasıl giderilir?